

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-228600

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)11月13日

C 10 M 143/02

C 08 L 23/16

C 10 M 143/04

2115-4H

6609-4J

2115-4H※審査請求 未請求 発明の数 4 (全15頁)

⑬ 発明の名称 制御された序列分布および分子均等性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン  
重合体を含有する潤滑油組成物

⑭ 特 願 昭59-267622

⑮ 出 願 昭59(1984)12月20日

優先権主張 ⑯ 1983年12月21日 ⑰ 米国(U S) ⑱ 564018

⑲ 発 明 者 ジョン・エリック・ジ ヌアメリカ合衆国ニュージャージー州ウエストフィールド、  
ヨンストン ドリアン・ロウド 639

⑲ 発 明 者 リカルド・アルフレ ヌアメリカ合衆国ニュージャージー州スコッチ・ブレイン  
ド・ブロック ズ、アシユブルツク・ドライブ 1532

⑲ 出 願 人 エクソン・リサーチ・ ヌアメリカ合衆国ニュージャージー州フロラム・パーク、バ  
アンド・エンジニアリ ーク・アベニュー 180  
ング・カンパニー

⑲ 代 理 人 弁理士 倉内 基弘 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 制御された序列分布および分子均  
等性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン  
重合体を含有する潤滑油組成物

2 特許請求の範囲

(1) 制御された序列分布および分子不均質性の  
エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を有効量で含  
み、改良された低温粘度およびポンプ輸送性を示  
す潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物であつ  
て、前記共重合体が、 $M_w$  (重量平均分子量) 約  
10000~50000、100℃でのムーニ  
ー粘度0.5~500、濃縮効率0.4~4.0、エチ  
レン含量10~60重量%および、3連続エチレ  
ン単位以上の序列でのエチレン単位平均数を約3  
~4.5の値とし且つ多部分でのエチレン序列総数  
を基準にした、3以上の連続エチレン単位を含有  
するエチレン序列の分率を0.01~0.30とする  
如きエチレン序列分布を示す多部分と、 $M_w$  1000

~2000000、エチレン含量55~95重量  
%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエ  
チレン平均数を約4~20の値とし且つ少部分で  
のエチレン序列総数を基準にした、3以上の連続  
エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を約  
0.35~0.95とする如きエチレン序列分布を示  
す少部分とを有する、潤滑油組成物。

(2) 共重合体の多部分が、 $M_w$  10000~  
250000、ムーニー粘度1~70、濃縮効率  
0.5~3.5、エチレン含量25~50重量%およ  
び、3以上の序列でのエチレン平均数を30~  
4.0とし且つ3以上のエチレン序列の分率を0.05  
~0.28とする如きエチレン序列分布を示し、ま  
た共重合体の少部分が、エチレン含量60~90  
重量%および、3以上の序列でのエチレン平均数  
を5~20とし且つ3以上のエチレン序列の分率  
を0.50~0.80とする、特許請求の範囲第1項  
記載の潤滑油組成物。

(3) 共重合体がエチレン-プロピレン共重合体  
である、特許請求の範囲第1項記載の潤滑油組成

物。

(4) 多部分と少部分が別個に調製されそしてブレンドされる、特許請求の範囲第1項～3項いずれか記載の潤滑油組成物。

(5) 多部分と少部分が、同じ反応プロセスで現場調製された別個の重合分子よりなる、特許請求の範囲第1～3項いずれか記載の潤滑油組成物。

(6) 多部分が共重合体の90～99.5重量%をなす、特許請求の範囲第1項～5項いずれか記載の潤滑油組成物。

(7) 多部分が共重合体の95.5～99.5重量%をなす、特許請求の範囲第1項～5項いずれか記載の潤滑油組成物。

(8) Mw(重量平均分子量)約10000～50000、100℃でのムーニー粘度0.5～500、濃縮効率0.4～4.0、エチレン含量10～60重量%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエチレン平均数を約3.0～4.5の値とし且つエチレン序列総数を基準にした、3以上の連続エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を

分布を示す潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物。

(9) 共重合体が、エチレン含量60～90重量%および、3以上の序列でのエチレン平均数を6～20とし且つ3以上のエチレン序列の分率を0.5～0.80とする、特許請求の範囲第11項記載の潤滑油組成物。

(10) 共重合体がエチレン-プロピレン共重合体である、特許請求の範囲第11項又は12項記載の潤滑油組成物。

(11) 有効量の重合体粘度指数向上剤を含む潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物であつて、該潤滑油組成物に、Mw約1000～2000000、エチレン含量55～95重量%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエチレン平均数を約4～20の値とし且つ共重合体中のエチレン序列総数を基準にした、3以上の連続エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を約0.35～0.95とする如きエチレン序列分布を示すエチレン-α-オレフィン共重合体ポンプ輸送性剤を、前記重合

約0.01～0.30とする如きエチレン序列分布を示すエチレン-α-オレフィン共重合体を有効量で含み、改良された低温粘度およびポンプ輸送性を示す潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物。

(12) 共重合体がMw10000～200000、ムーニー粘度1～70、濃縮効率0.5～3.5、エチレン含量25～50重量%および、3以上の序列でのエチレン平均数を3.0～4.0とし且つ3以上のエチレン序列の分率を0.05～0.28とする如きエチレン序列分布を示す、特許請求の範囲第8項記載の潤滑油組成物。

(13) 共重合体がエチレン-プロピレン共重合体である、特許請求の範囲第8項又は9項記載の潤滑油組成物。

(14) Mw1000～2000000、エチレン含量55～95重量%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエチレン平均数を約4～20の値とし且つエチレン序列総数を基準にした、3以上の連続エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を約0.35～0.95とする如きエチレン序列

体粘度指数向上剤の重量を基準にした0.01～10重量%量で混入させることにより低温粘度およびポンプ輸送性が改良されている潤滑油組成物。

(15) 粘度指数向上剤がエチレン-プロピレン共重合体、水素化スチレン-イソブレン共重合体、水素化ブタジエン-スチレン共重合体又はスチレン-ジアルキルマレエート共重合体である、特許請求の範囲第14項記載の組成物。

(16) 重合体粘度指数向上剤がエチレン-プロピレン共重合体であり、ポンプ輸送性剤が、重合体粘度指数向上剤の重量を基準にした約0.01～60重量%の量で存在する、特許請求の範囲第14項又は15項記載の組成物。

(17) ポンプ輸送性剤が0.05～20重量%で存在する、特許請求の範囲第14項～16項いずれか記載の組成物。

(18) ポンプ輸送性剤がエチレン-プロピレン共重合体である、特許請求の範囲第14項～17項いずれか記載の組成物。

(19) エチレン-プロピレン共重合体がエチレン

含量60～90重量%を有する、特許請求の範囲第14項～18項いずれか記載の組成物。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は、潤滑粘度油の低温ポンプ輸送性改良剤として特に効果的とわかつた、定義される特定の不均質性およびエチレン序列含量を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含む潤滑油組成物にかかわる。

斯界において、エチレン-プロピレン共重合体或は、より一般的に云えば、エチレン- $C_3 \sim C_{18}$ - $\alpha$ -オレフィン共重合体を粘度指数向上剤又は粘度調整剤として用いる潤滑油組成物がよく知られている。潤滑油には、低温での固体ワックス結晶の形成を減少させるのに必要な添加剤である流動点降下剤も亦変化量で含まれる。かかる流動点降下剤の量および品質は幾分、用いられるベース原料品質潤滑油の関数である。

このようなエチレン共重合体は、非常に望ましい粘度特性をもたらすけれども、0℃～-40℃

量25～55重量%のエチレン-プロピレン共重合体を用いることによつて低温粘度および流動点という同じ問題を取扱っている。この共重合体は、潤滑油に対し、粘度および流動点に関する良好な低温特性を付与する。

Jacobson等の米国特許第3551336号明細は、45℃のn-デカンに溶解しない重合体部分を13重量%以下で含有するエチレン60～80モル%のエチレン共重合体を開示している。この不溶性部分は高いエチレン含量に相当し、而して重合体中のこのデカン不溶性部分を最少限におさえることにより、エチレン-プロピレン共重合体の曇り形成傾向が減ぜられる。曇り形成は、恐らく流動点降下剤との有害な相互作用によつて惹起される低温不安定性の証拠である。

本発明は、複数の特定重合体特性(特に、定義されるエチレン序列および組成分布)を兼備するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が潤滑油に対して非常に望ましい低温粘度およびポンプ輸送性を付与するという発見に基づく。かかる共重合体

の如き低温では、ベース原料タイプおよび流動点降下剤に対するその応答が流動点および低温ポンプ輸送性の著しい変化又は不安定性の原因となりうるので、完全に満足されるものではない。

かかる低温問題を取扱つた代表的文献として、1972年10月10日に公示されたEngel等の米国特許第3697429号明細書が挙げられる。この特許明細書は、一方の共重合体が40～83重量%のエチレンを含有し、また他方の共重合体が3～70重量%のエチレンを含有し而してこれら両共重合体のエチレン含量に少くとも4重量%の差があるエチレン-プロピレン共重合体ブレンドを示している。このブレンドは、潤滑油の粘度指数を向上して、潤滑油流動点降下剤とエチレン-プロピレン共重合体との間の有害な相互作用を最低限におさえるとされている。

1972年9月12日に公示されたJohnston等の米国特許第3691078号明細は、ペンダント平均寸法が炭素原子10個を越えない、18～33のペンダント指数を有するエチレン含

には、潤滑油の粘度調整剤としての用途に適さないとこれまで考えられてきたエチレン含量(重量%)を有するものも含まれる。

本発明に従えば、制御された序列分布および分子不均質性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を有効量で含み、改良された低温粘度およびポンプ輸送性を示す潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物であつて、前記共重合体が、 $M_w$ (重量平均分子量)約10000～500000、100℃でのムーニー粘度0.5～500、濃縮効率0.4～4.0、エチレン含量10～60重量%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエチレン単位平均数を約3～4.5の値とし且つ多部分でのエチレン序列総数を基準にした、3以上の連続エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を0.01～0.30とする如きエチレン序列分布を示す多部分と、 $M_w$ 1000～2000000、エチレン含量55～95重量%および、3連続エチレン単位以上の序列でのエチレン平均数を約4～20の値とし且つ少部分でのエチレン序列総数を基準にした、

3以上の連続エチレン単位を含有するエチレン序列の分率を約0.35～0.95とする如きエチレン序列分布を示す少部分とを有する、潤滑油組成物が発見された。

用語「多」(major)および「少」(minor)を本明細書中で用いるとき、それらは、該用語の通常の意味を有する。すなわち、本発明の共重合体の多部分は共重合体の50重量%以上を占める。更に好ましくは、本発明の共重合体の多部分は全共重合体の90重量%～99.5重量%を占め、またその最濃範囲は95.5～99.5重量%である。

多部分および少部分を有する共重合体は、多部分と少部分を別個の反応プロセスで形成し且つ別個に製造せる重合体をブレンドして本発明の共重合体を形成することにより製せられる。或は、同じ反応プロセスで多部分および少部分を有する共重合体を現場製造することができるが、しかし多部分と少部分は別個の重合体であるので、同じ反応プロセスで現場製造されたブレンドと認められる。かかる現場製造された生成物が好ま

しい具体物である。上記の、多部分と少部分を有する共重合体を供与する方法は本発明の範囲内である。

本発明の別の具体化は、多成分単独又は少成分単独のいずれかを有効量含み、改良された低温ポンプ輸送性を示す潤滑粘度油を多量含有する潤滑油組成物である。多成分と少成分とを一括に用いることが本発明の好ましい具体化であるけれども、これら共重合体の各々も有利な結果を伴って潤滑油に用いられることがわかった。多成分と少成分とは別個の重合体部分であるので、これらを個々に製造し、単離し且つ用いることができる。

用語「共重合体」を本明細書中で用いるとき、それは、単量体2種の共重合体だけでなく、更に別の(第三)単量体通常非共役ジエンが存在するエチレン- $\alpha$ -オレフィン三元重合体又は四元以上の多元重合体をも意味するものとする。好適なのは、2種～4種の単量体から製せられ、 $C_4 \sim C_{18}$ の $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ジエンを第三および第四単量体とするエチレン- $\alpha$ -オレフィ

ン共重合体である。

本発明の重合体の基本的な特徴であるエチレン序列分布は、重合体セグメントに関する下記式によつて例示される：

$$E_1 P_1 (E_2 P_2)_{70} E_3 P E_4 P (E_1 P_1)_{100}$$

(ここでEはエチレン単位を表わし、そしてPは、好適な $\alpha$ -オレフィンであるプロピレン単位を表わす)。

この重合体セグメントにおいて、 $E_3$ 以上の序列でのエチレン総数は、 $E_3$ 単位、 $E_3$ 単位および $E_4$ 単位の12である。それ故、 $E_3$ 以上の序列でのエチレン平均数は4の値である。また、エチレン序列の総数は $1E_3 + 70E_2 + 1E_3 + 1E_4 + 100E_1 = 173$ であり、これらのうち三つは $E_3$ 以上である。それ故、3以上の序列の分率は0.017である。かくして、上記重合体は本発明の重合体の多部分に関しエチレン序列基準を満たす。

これらのエチレン序列値を決定する方法は所界に知られている。それは、「Carbon-13 NMR in Polymer Science」(ACS Symposium

Series 103, American Chemical Society, Washington, D. C., 1978)第97頁および

「Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method」(J. C. Randall, Academic Press, N. Y., N. Y.)第53頁に記載されているように、確立された $C^{13}$ 核磁気共役を用いる分光方法よりなる。

本発明者は、3以上の序列でのエチレン単位の平均数 $\bar{N}$ および3以上のエチレンを含有するエチレン序列の分率 $E_{N \geq 3}$ を算定するのに下記式を用いた：

$$\bar{N} = \frac{S_{\beta\beta} + \beta + \beta}{S_{T\beta} + \beta} + 2.5$$

$$E_{N \geq 3} = \frac{S_{T\beta} + \beta}{(2S_{\beta\beta} + 2S_{T\beta} + S_{\beta T} + S_{T\beta} + \beta)}$$

(式中種々のS表示は、上記文献に示されている第二炭素のピーク強度である)。

好適な共重合体は、多部分が $M_w$  10000～25000、 $\mu$ - $\eta$ 粘度1～70、濃縮効率0.5～3.5、エチレン含量25～50重量%最も好ましくは

3.5~4.5重量%、3以上の序列でのエチレン平均数に関するエチレン序列分布値3.0~4.0および3以上のエチレンを含有するエチレン序列の分率0.05~0.28を有し、また少部分がエチレン含量6.0~9.0重量%および、3以上の序列でのエチレン平均数を5~20とし且つ3以上のエチレンを含有するエチレン序列の分率を0.50~0.85とする如きエチレン序列分布を有する、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体特にエチレン-プロピレン共重合体である。

本発明のプラクティスで使用する共重合体の製造に用いることのできる高級 $\alpha$ -オレフィンには、3~約18個の炭素原子を代表的に含有する単量体が含まれる。 $\alpha$ -オレフィンは線状であつても、枝分れであつてもよい。枝分れは、二重結合から3以上の炭素原子で生ずる。単一オレフィンが好ましいけれども、 $C_3 \sim C_{18}$ オレフィンの混合物を用いることができる。適当な $C_3 \sim C_{18}$  $\alpha$ -オレフィンの例として、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテ

ン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘプテン、5-メチル-1-ヘプテン、6-メチル-1-ヘプテン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、5,6,5-トリメチル-1-ヘプテンおよびこれらの混合物が挙げられる。

エチレン-プロピレン共重合体は本発明の目的に最も好ましいけれども、更に別の(第三)単量体を用いることもできる。それは上記の $C_4 \sim C_{18}$  $\alpha$ -オレフィンおよび(又は) $C_6 \sim C_{18}$ ジオレフィンの1種又は2種以上でありうる。不飽和単量体は、枝分れが二重結合から3以上の炭素原子で生ずる分枝物であつてもよい。また、これらオレフィン単量体の混合物を用いることもできる。重合体に含まれる第三単量体の量は0~約10モル%の範囲であり、例えば0.1~5.0モル%でありうる。

第三単量体としてエチレンおよびプロピレンと

共重合させるのに有用なジオレフィンには、約6~28個好ましくは約6~12個の炭素原子を含有する二環式、脂環式又は脂肪族非共役ジオレフィンが含まれる。適当な単量体として、1,5-シクロオクタジエン、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、1,5-シクロデカジエン、2,4-ジメチル-2,7-オクタジエン、3-(2-メチル-1-プロペニル)シクロペンテン、1,5-オクタデカジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等が挙げられる。

本発明の種々の特性基準を満たす重合体は、代表的には、(a)周期律表の第I-B族、II-B族、IV-B族、V-B族、VI-B族、VII-B族およびVIII族の遷移金属化合物と(b)周期律表の第I-A族、II-A族、II-B族およびIII-A族の金属の有機金属化合物とからなるチーグラ-触媒-助触媒系を用いて製せられうる。遷移金属化合物の例は、バナジウム原子価が3~5である炭化水素可溶性バナジウム化合物例えば $VOCl_x(OR)_{3-x}$ (こ

でxは0~3であり、Rは $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素である)、 $VC1_4$ 、 $VO(AcAc)_2$ 、 $V(AcAc)_3$ および $VOCl_x(AcAc)_{3-x}$ (ここでxは1又は2であり、AcAcはアセチルアセトネートである)、並びに $VC1_3 \cdot nB$ (ここでnは2又は3であり、Bは、 $VC1_3$ と炭化水素可溶性錯体を形成しうる、テトラヒドロフランおよびジメチルピリジンの如きルイス塩基である)である。助触媒の例は、式 $AlR_3$ 、 $AlR_2Cl$ 、 $AlR'RC1$ 、 $Al_2R_3Cl_3$ 、 $AlRCl_2$ 、 $Al(OR')R_2$ 、 $R_2Al-O-AlR_3$ および $AlR_2I$ (ここでRおよびR'は同じか又は別々の脂肪族、脂環式又は芳香族 $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素である)の有機アルミニウム化合物である。好ましくは、四塩化バナジウムおよびエチルアルミニウムセスキクロライドが撹拌下の連続流れ反応器系で用いられる。この系では、予備混合されうる触媒および助触媒が、重合性原料を含む反応混合物の存在で反応器内に夫々導入され且つ混合される。本発明の種々の特性基準を満たす重合体を製造するための精確なプロセス条件およびペラ

メーターは、後出の「例」で例示する如き特定の反応器内で確立された。これらの条件は、本発明に従つて多部分と少部分とを有する重合体をもたらす如きものである。また、本発明の重合体を製造するために、本発明に従つて上記反応器を操作して多部分又は少部分を、あとで例示する如く別個に製造し、次いでこれら两部分をブレンドすることも可能である。かかる重合体は、例えば、潤滑油ベース原料の粘度特性又はポンプ輸送性に影響を与えるべく必要時追加割合の多部分又は少部分を加え或はブレンドすることによつて更に変性せしめられうる。

多成分および少成分を別個に調製するには、反応器は、十分混合される体制で操作されるべきである。両成分よりなる重合体を同時製造するには、反応器は混合を十分なものとすべきでなく、それによつて、触媒および単量体の濃度が、本明細書に定義する如き少成分も亦形成するよう平均値周辺で上下する体制となる。混合の際かかる変量をもたらす厳密な条件は反応器の幾何学に依拠し、而

して各々の場合で決定する必要がある。

多成分および少成分の存在は、重合後、回収された重合体をn-ヘキサンに溶解させ引続き分別に付すことによつて調べられる。或る場合、これは、ヘキサン不溶分の簡単な回収により或は溶剤-非溶剤方法によつて実施されうる。エチレン-プロピレン共重合体を分別する溶剤-非溶剤方法については、例えば、CozewithおよびVer Strateが「Macromolecules」(Vol. 4, p 482 (1971))に、またFuchsおよびSchneiderが「Polymer Fractionation」(Academic Press, 1967, p 341)に開示している。

多成分および少成分の存在を制御する重合変数は反応器の温度、反応器内容物の粘度、撹拌、供給位置、供給速度、触媒の種類および移動剤の濃度である。これらの変数に対し或る臨界的な範囲が設定されうる。重合体を、多成分および少成分の正確な量および組成を以て製造するには、温度を0℃～100℃、反応器内容物の粘度を1～

1000 cpsとすべきであり、また撹拌エネルギーを $4 \times 10^3 \sim 4 \times 10^5$  ジュール/秒/MPa、混合レイノルズ数を $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ 、エチレンに対する移動剤の量を0～100 ppmとしなければならない。

混合レイノルズ数は、

$$N_R = \frac{D^2 N \rho}{\mu}$$

(ここでNは羽根車回転速度であり、Dは羽根車径であり、 $\rho$ は流体密度であり、 $\mu$ は流体粘度である)と定義される。

混合力はモーターエネルギー要求数量から評価されるが、摩擦に関して補正せねばならない。

混合レイノルズ数および撹拌力の厳密な範囲は、滞留時間分布の微妙な変化を完全に定義するのに十分でない。しかしながら、所定の反応器に関しては、下記手順により正確な作業範囲を確立することができる。代表的な反応器は撹拌機付きの連続流れ槽反応器である。この反応器は、移動剤濃度、反応器温度、溶液粘度、混合基準(ジュール/秒/MPa)

および混合レイノルズ数の中点値並びに組成の中点値すなわちエチレン含量約40重量%で重合体を製造すべく操作される。

重合体は組成不均質性に関し次の如く分析される：回収された重合体をヘキサンに15%の濃度で溶解する。高エチレン重合体は不溶であり或は凝集物を形成し、最終的には或る程度沈殿するが、濁りも生ずる。而して、この溶液を任意の適当な可視光度計で測定したときに溶液が23℃で濁っていて溶液10cmにおける透過強度が3%以上まで減ずるなら、反応条件は次の如く調整される。すなわち、光透過減少が3%未満となる重合体が製せられるように、重合体のエチレン含量を反応器内のプロピレン/エチレン比を高めることによつて低め、移動剤を多くし、溶液濃度を低め、触媒の予備混合を行ない、反応器の温度を上げ、或は混合を、撹拌の増加、供給物導入箇所の移動等により改替する。このような重合体を製造する条件が見出されたとき、該条件が均質な多成分を調成する。

反応器への多成分および少成分の現場製造の場合、変数は、溶液透明度を改良するため上に示したものと反対方向で変えられる。潤滑油中で良好な低温粘度特性を示す現場生成物の調製範囲がある。終局的には、不均質性が非常に高くなつて、重合体を含有する潤滑油処方物を尹過する際に問題が生じ、また潤滑油の低温性能上不利益が生ずる。

もたらされる不均質性は少くとも部分的には高エチレン少成分である。それは好ましくは0.3~1.5%の少割合で存在するが、0.1~5%範囲でも存在しうる。不均質性は尹過又は遠心処理によつて除去されうるが、分析には後者の方が好都合である。全ての場合、少成分の不均質性は、多成分がエチレン含量約40%であるとき、少くとも部分的に、エチレン含量>50重量%（しばしば70~80重量%）の重合体よりなる。

少成分を直接重合する場合、不均質性の問題はさほど大きくない。一般に、少成分は、その生成物の数%の不均質性が取るに足りないほど少いし

かも十分な割合で用いられる。また、少成分は、現場不均質性における如く形成されるエチレン含量で直接製せられる。

本発明者は、本明細書に記載せる種々の基準を有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が、潤滑油の添加剤として用いられるとき、従来のエチレン- $\alpha$ -オレフィン重合体により立証されなかつた特性、取分け、そのポンプ輸送特性によつて定義される如き低い低温粘度を示すことを発見した。また、本発明に従えば、本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の小部分が、これを有効量の潤滑油流動点降下剤を含む潤滑油に慣用粘度調整剤と混合使用するとき、油に対し非常に望ましい低温ポンプ輸送性をもたらしことも発見された。

本発明の共重合体添加剤を利用するなら、SAE（アメリカ自動車技術者協会）10W粘度等級を満たす潤滑油は30,000 cps 若しくはそれより低い好ましくは20,000 cps という非常に望ましいMRV粘度を示す。同様に、それは、SAE

等級5W、15Wおよび20Wにおいても、望ましい低温粘度特性を示す。

本発明の別の具体物は、有効量の慣用重合体粘度指数向上剤を含むものの-25℃又はそれより低い温度では不適当な粘度およびポンプ輸送性を示す潤滑油組成物であつて、本発明の共重合体の少成分のみを、慣用粘度指数向上剤特に水素化スチレン-イソブレン重合体、水素化ブタジエン-スチレン重合体、スチレン-ジアルキルマレエート共重合体およびエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体（ジエン含有三元重合体および四元重合体を含む）の量に関し約0.01~10重量%という少量で加えることにより、その低温粘度およびポンプ輸送性が大いに改善せしめられる潤滑油組成物を構成する。

慣用エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体特にエチレン-プロピレン共重合体を含む潤滑油での本発明の少成分重合体の使用に関して云えば、本発明の少成分重合体を慣用エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の<sup>量に関し</sup>0.01~10重量%存在させた場合、

それは低温ポンプ輸送性にかなりの改良をもたらすけれども、粘度指数の改良を油にもたらさない。好ましくは、少成分は慣用エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の量に関し0.01~60重量%、最高範囲として0.05~20重量%で用いられる。この発見は、広い相対割合のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ブレンドを開示し且つ該ブレンドが粘度指数を向上するとしている米国特許第3,697,429号明細書に関連して特に意味がある。本発明では、少成分を潤滑油中に慣用エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体と共存させてもそれは粘度指数の向上に寄与しないが、低温MRV粘度により測定されるポンプ輸送性において有意な改良をもたらすことが発見された。この性能上の相違は、本発明の潤滑油組成物の新規性を立証するのに役立つ。

かかる、本発明の共重合体の少部分の使用は、本発明の新規なエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を含まない慣用添加剤を潤滑油中に用いて粘度調整の所期特性を得ようとするときに適切であり

うる。

本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体は、粘度調整剤として潤滑油に用いる前に、他の重合性単量体による溶液グラフトないし固体状態グラフトを含むグラフト処理に付され得、また或る場合には更に、アミノ若しくはヒドロキシ官能基を有する多官能化合物との反応により官能基導入され或は誘導体化されうる。これらの技法は、上記共重合体の粘度調整若しくは粘度指数向上特性を保持するのみならず潤滑油中に在つて分散剤としての有用性を示す官能化エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体をもたらし。一般に、これらの技法は、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体又は三元重合体に(a)含窒素ビニル単量体をグラフトさせるか或は(b)無水マレイン酸および該酸と共重合しうる単量体よりなる単量体系をグラフトさせ次いで該グラフトにポリアミドを反応させるか或は(c)エチレン性不飽和カルボン酸物質をグラフトさせ次いで該グラフトをポリアミン、ポリオール又はヒドロキシアミンと反応させることよりなる。これらの

技法は例えば米国特許第4,144,489号、同第4,144,181号および同第4,160,759号明細書に開示されている。

EP共重合体ないし三元重合体にC-ビニルビリジンおよびN-ビニルピロリドンの如き極性含窒素単量体をグラフトさせることが上記米国特許第4,144,489号明細書に記されている。このエチレン-プロピレン重合体は約40~70モル%のエチレンを含有し、そして約10,000~200,000の粘度平均分子量を有する。また、三元重合体は、1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデンノルボルネンの如き非共役ジエンを約10重量%含有する。これら重合体又は三元重合体にグラフトせしめられる適当な極性含窒素単量体の例は2-ビニルビリジン、N-ビニルピロリドン、4-ビニルビリジン並びに、2-メチル-5-ビニルビリジン、2-メチル-4-ビニルビリジンおよび2-ビニル-6-メチルビリジンの如き他の低級アルキル(C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>)置換C-ビニルビリジンである。かかる原料は好

ましくは、アルキルペルオキシエステル、アルキルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシドおよび類似物の如き遊離基開始剤の存在で溶液グラフトに付される。過安息香酸t-ブチルが好適な開始剤である。温度範囲は約80~150℃である。適当な溶媒としては脂肪族若しくは芳香族炭化水素、塩素化脂肪族若しくは芳香族炭化水素および鉱油が挙げられるが、後者が好ましい。なぜなら、それは、完成製品を潤滑油組成物中にブレンドさせるのに好都合なベヒクルとなるからである。

共重合体の別のカテゴリーは米国特許第4,144,181号明細書に記されているもので、それは、2~98重量%のエチレンとプロピレンの如きC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>  $\alpha$ -オレフィン少くとも1種を基材とし、そしてこれにエチレン性不飽和カルボン酸を遊離基開始剤の存在下昇温でグラフト(好ましくは溶液グラフト)させたのち、カルボキシ基と反応しうる多官能物質(例えばポリアミン、ポリオール又はヒドロキシアミン又はこれらの混合物)

と反応させて潤滑油用分散剤兼粘度指数向上剤として適するカルボキシルグラフト重合体誘導物を形成させてなる油溶性エチレン共重合体誘導物である。エチレン共重合体は、好ましくは、エチレン30~80重量%と1種以上の $\alpha$ -オレフィン(好ましくはC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>)特にプロピレン20~70重量%とを含有し、そして気相浸透圧法で測定するとき約700~500,000好ましくは10,000~500,000範囲のM<sub>n</sub>を有する。エチレン-プロピレン共重合体が特に好ましい。また、第三の単量体としてシクロペンタジエン、2-メチレン-5-ノルボルネン、非共役ヘキサジエンの如き非共役ポリオレフィン或は、エチルノルボルナジエン、エチリジエンノルボルネンおよび類似物の如き炭素原子6~15個を有する他の非共役ジオレフィン並びにかかる非共役ジオレフィンの混合物を0.5~20モル%好ましくは1~7モル%含有するエチレン- $\alpha$ -オレフィン三元重合体も適している。

共重合体又は三元重合体上にグラフトさせる原



料は、少くとも1個のエチレン結合を含有し且つ少くとも1個好ましくは2個のカルボン酸又は酸無水物基例えば無水マレイン酸、無水クロルマレイン酸、無水イタコン酸、N-ヘキシルマレイミド又は対応するジカルボン酸(例えばマレイン酸若しくはフマル酸)を含有する化合物である。また、アクリル酸およびメタクリル酸の如きモノカルボン酸並びにそのエステル(例えばアクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチル)も適している。

重合体のグラフト化は、米国特許第4,144,181号明細書に記載の如く、ペルオキシド又はヒドロペルオキシドの如き遊離基開始剤の存在下約100~250℃の昇温において好ましくは潤滑鉱油溶液中で実施される。グラフト後、ポリアミン、ポリオール又はヒドロキシアミンによる官能基導入反応が、グラフト重合体1モル当り反応体約0.5~1.0モルを用いて約100~250℃で実施される。有用なポリアミンに、分子中2~16個の炭素原子および約2~6個の窒素原子を有するものが含まれ、例えばヒドロカルビル-ポリアミンが

挙げられる。そのものは、ヒドロキシ、アルコキシ、アミド、イミダゾリン等の如き他の基を含有しうる。脂肪族飽和ポリアミンが好ましい。適当なアミン化合物の例として、エチレンジアミン、1,2-ジアミノメタン、1,3-ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、1,2-プロピレンアミン等が挙げられる。有用なポリオールに、ペンタエリトリツトの如きOH基2~10個を有する $C_2 \sim C_{10}$ ポリオールが含まれ、またトリスヒドロキシメチルアミノメタンの如きOH基1~6個およびN原子1~10個を有する $C_2 \sim C_{10}$ ヒドロキシアミンが含まれる。

本発明のエチレン-α-オレフィン重合体は潤滑油中に約0.001~49重量%と広範囲に変動する量で用いられうる。最良の結果をもたらす割合は、潤滑油ベース原料の種類に依り、そして所定の場合に潤滑剤を役立てる特定の目的に依つて若干変動する。ディーゼル若しくはガソリンエンジンクランクケース潤滑剤向けに潤滑油中で用い

られるとき、重合体の濃度は全組成物の約0.1~15.0重量%範囲である。典型的には、かかる重合体添加剤は濃縮物として市販され、該濃縮物中それは、該添加剤用希釈剤炭化水素鉱油の全量に対し5~50重量%好ましくは6~25重量%の量で存在する。本発明の重合体は代表的には、99℃で約2~40センチストークス(ASTM D-445)の粘度を有する炭化水素鉱油を基剤とした潤滑油中で用いられるが、しかし炭化水素鉱油と約50重量%までの合成潤滑油、例えば一塩基酸、ポリグリコール、二塩基酸およびアルコールから誘導される錯エステルおよび二塩基酸のエステル、との混合物よりなる潤滑油ベース原料並びにポリα-オレフィン合成ベース原料も亦適すると認められる。

本発明のエチレン-α-オレフィン重合体を含む完成潤滑油は代表的には、いくつかの他の慣用添加剤を、その通常の付随機能をもたらすのに必要な量で含む。かかる添加剤として、無灰分散剤、金属又は過塩基性金属清浄剤、亜鉛ジヒド

ロカルビルジチオホスフェート、耐摩耗剤、抗酸化剤、流動点降下剤、さび止め剤、燃料節約ないし摩擦減少添加剤等が挙げられる。

無灰分散剤にポリアルケニル又はほう酸塩化ポリアルケニルスクシンイミド(アルケニル基は $C_3 \sim C_4$ オレフィンより誘導される)が包含され、特に約700~5000の数平均分子量を有するポリイソブテニルが挙げられる。他のよく知られた分散剤として、例えばポリイソブテニルこはく酸無水物の如き炭化水素置換こはく酸無水物の油溶性ポリオールエステル並びに炭化水素置換こはく酸無水物とジ置換アミノアルコールとから誘導される油溶性オキサゾリンおよびラクトンオキサゾリン分散剤が挙げられる。潤滑油は代表的には、約0.5~5重量%の無灰分散剤を含む。

金属清浄剤は新界に知られている。該剤として、約80~300の総塩基数を有する、過塩基性油溶性カルシウム、マグネシウムおよびバリウムフェネート、硫酸フェネート並びにスルホナート特に $C_{10} \sim C_{15}$ アルキル置換ベンゼン若しくはトル

エンズルホン酸のスルホナートよりなる群から選ばれる化合物1種ないし2種以上が含まれる。これらの過塩基性物質は単一金属清浄剤として用いることができ、或は中性形の同じ添加剤と混合使用できるが、金属清浄剤混合物全体は上記の総塩基数によつて示される如き塩基度を有すべきである。好ましくは、これら清浄剤は、特に有用な $C_6 \sim C_{12}$ アルキルフェノールから取得される過塩基性マグネシウム硫化フェナートと中性カルシウム硫化フェナートとの混合物を以て約3~6重量%量で存在する。

有用な耐摩耗性添加剤は、少くとも5個の炭素原子総数を有する油溶性亜鉛ジヒドロカルビルジチオホスフェート(アルキル基は好ましくは $C_6 \sim C_{12}$ である)であり、代表的には約1~6重量%量で用いられる。

他の適当な慣用粘度指数向上剤又は粘度調整剤は、ポリブテンの如きオレフィン重合体、水素化スチレン重合体、スチレンとイソブレンおよび(又は)ブタジエンとの共重合体および三元重合

体、アルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートの重合体、アルキルメタクリレートとN-ビニルピロリドン又はジメチルアミノアルキルメタクリレートとの共重合体、無水マレイン酸の如き活性単量体をグラフトさせたエチレン-プロピレン重合体(このものはアルコール又はアルキレンポリアミンと更に反応せしめられうる)、アルコールおよびアミンと反応せるスチレン-無水マレイン酸重合体等である。該剤は、最終油製品に望まれる粘度範囲をもたらすのに必要とされるときに既知処方技法に従つて用いられる。

適当な酸化防止剤の例は2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、アミン硫化フェノールおよびアルキルフェノチアジンの如きヒンダードフェノールであり、これらは通常その効力に依拠して潤滑油中に約0.01~3重量%量で含まれる。

さび止め剤は約0.1~1重量%の如き非常に少い割合で用いられる。適当なさび止め剤は無水こはく酸ドデセニルの如き $C_{10} \sim C_{20}$ 脂肪酸こはく酸若しくはその無水物によつて例示される。

消泡剤は代表的には、約0.01~1重量%量で存在するポリシロキサンシリコン重合体である。

流動点降下剤は、潤滑粘度を有するほとんどの鉱油ベース原料に対し約0.01~約1.00重量%、より代表的には約0.1~約1重量%量で用いられる。潤滑油組成物中に普通用いられる流動点降下剤の例はn-アルキルメタクリレートおよびn-アルキルアクリレートの重合体および共重合体、ジ-n-アルキルマレートと酢酸ビニルとの共重合体、 $\alpha$ -オレフィン共重合体、アルキル化ナフタレン、 $\alpha$ -オレフィンとスチレンおよび(又は)アルキルスチレンとの共重合体又は三元重合体、スチレン-ジアルキルマレート共重合体等である。

本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体および潤滑油組成物の評価方法を定義するのに本明細書中で使用せるいくつかの用語を以下説示する:

- (1) ムーニー粘度: ASTM D-1646に記載の如きML 2+8(100°C)。
- (2) MwおよびMs: 重量平均分子量は、G. Ver

Strateが「Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials」[J. Cases 編集、Marcel Dekker (N. Y.) 発行、1981]で説明しているようにオンライン光散乱を用いたゲル透過クロマトグラフィーによつて測定した。クロマトグラムの分析には市販のソフトウェアを用いた。

- (3) エチレン序列分布: 単量体序列の測定は炭素-13核磁気共鳴技法(NMR)に従い実施した。Varian XL-100又はJEOL FX90を用いた。
- (4) 濃縮効率(T. E.)は、150 SUSの粘度(37.8°C)、105の粘度指数および18°CのASTM流動点を有する溶剤抽出ニユートラル潤滑鉱油(ソルベント150ニユートラル)を12.4センチストークスの粘度(98.9°C)に濃縮するのに必要な、20,000のシニタウジンガー分子量を有するポリイソブチレン(Exxon Chemical社よりParatone Nの商品名で油溶液として市販されている)の重量%対同じ油を同じ粘度(同一温度)に濃縮するのに必要な試験

共重合体の重量%の比と定義される。

本発明の潤滑油の低温特性はいくつかの有意なテストによつて評価される：

(5) MRV (Mini Rotary Viscometer)、ASTM

D 5829に記載の技法を使用、 $-25^{\circ}\text{C}$ での粘度およびポンプ輸送性(センチボイズ)。

(6) CCS (Cold Cranking Simulator)、ASTM

D 2602に記載の技法を使用、 $-20^{\circ}\text{C}$ での高剪断粘度測定(センチボイズ)、このテストは、低温エンジン始動に対する潤滑油の抵抗にかかわる。

(7) 流動点、ASTM D 97。

(8) 安定流動点 (Federal Test Method 79-C、

Method 203)、流動点を測定する方法では、緩徐な低温ソーキングサイクルを使用。

(9) 改良サイクルMRV-これは、実際の使用条件をより一層反映するように温度サイクルを用いた以外は上記ASTM MRVと本質上同じ。

本明細書中で使用せる他のテストおよび評価を以下に記す：

エチレン含量測定：

この測定は、35~85重量%範囲のエチレンを含有するエチレン-プロピレン共重合体については、ASTM D 3900によつて実施される。また、85%を上回るものについては、ASTM D 2238を用いることにより、エチレン-プロピレン共重合体に関し不明確でない態様でエチレン%に関連づけられるメチル基濃度を得ることができる。プロピレン以外の共重合用単量体を用いるときには、広範なエチレン含量を網羅するASTMテストはないが、しかしながらプロトンおよび炭素13核磁気共鳴(NMR)を用いることによつて、かかる重合体の組成を調べることができる。これらは、全ての核がスペクトルに等しく寄与するように操作するとき校正を何ら必要としない絶対技法である。エチレン-プロピレン共重合体に関してASTMテストにより網羅されない範囲については、これらNMR方法を用いることができる。

安定流動点の改良サイクルMRVを除いた上記テストは、潤滑剤が、アメリカ自動車技術者協会

(SAE)により発行された現行のマルチグレード油に関するJ 300粘度分類表に当てはまるのに必要な規格部分である。

#### 例 I

本例は、多成分と少成分とが同時に現場製造された或は別個に製せられ且つブレンドされた本発明の重合体を用いる低温粘度の向上を立証する。ベース原料油は、狭い $C_{24}$ ~ $C_{30}$ ワックス分布を有し且つ潤滑油流動点降下剤(ビニルアセテートフマレート)0.2重量%(油A)および0.4重量%(油B)を含むソルベント100ニュートラルおよびソルベント250ニュートラルミッドコンテネント潤滑油とのブレンドであつた。試料のMRV粘度を $-25^{\circ}\text{C}$ で測定した。その結果を表Iに示す：

表I-MRV粘度、cPa

エチレン-プロピレン 共重合体添加剤 油中重量%	油A： 0.2重量%の 流動点降下剤	油B： 0.4重量%の 流動点降下剤
1 EP(比較用)、1.1%	41000	10 <sup>a</sup>
2 多成分+少成分、現場、1.13%	23700	21300
3 多成分、1.13%	29500	27800
4. (a) 多成分1.12%+少成分 0.097%、ブレンド	21600	14800
(b) 多成分1.12%+少成分 0.0048%、ブレンド	22000	—
(c) 多成分1.12%+少成分 0.0019%、ブレンド	24000	—
(d) 多成分1.12%+少成分 0.00097%、ブレンド	25500	—
5 多成分1.12%+少成分 0.097%、ブレンド	40800	—

共重合体添加剤1は、エチレン含量45重量%、 $M_w$ 160000、T. E. 2.8、および、3以上のエチレン単位の序列でのエチレン平均数を4.0とし且つエチレン序列3以上の分率を0.31とする如きエチレン序列分布を有する慣用エチレン-プロピレン粘度指数向上剤である。

共重合体添加剤2は、例Nに記載の如く調製せ

る本発明のエチレン-プロピレン共重合体である。

共重合体3は、例4で調製し且つ説示せる多成分のみよりなる本発明の共重合体である。

共重合体4および5は、多成分および少成分を別個に製造し且つこれらを一緒にブレンドすることによつて製せられる本発明の共重合体である。共重合体4では、少成分が81重量%のエチレンを有し、共重合体5では、少成分が60重量%のエチレンを有する。これら化合物の製造および説明については例IVに記してある。

例I-2および例I-4は、例I-1にまさる主要な改良物を示し、また例I-5は、この特定の少成分が特定の使用ベース原料に有効でないことを示している。

#### 例 II

例Iで用いたと同じ5種の共重合体添加剤を別個のベース原料油中同じ濃度で評価した。この原料油はソルベント100ニュートラルと12%のブライストックとのブレンドであり、ステレンジアルキルマレエート(SDM)流動点降下剤を

0.2重量%(油A)又は0.4重量%(油B)を含む広いワックス分布を有する。結果を表IIに示す:

表II-MRV, cps

共重合体 添加剤	油 A	油 B
	0.2重量%のSDM	0.4重量%のSDM
1	27300	26000
2	18900	17300
3	26500	19300
4(a)	26700	18800
5	18700	18800

例II-2および例II-5は、例II-1および例II-3にまさる有意な改良物を示している。このベース原料油について、例II-4と例II-5とを比較するとき、ここでも、処理されるベース原料油中の少成分の効力を評価することの重要性が示される。而して、例II-5は、このベース原料油中で非常に効果的な少成分を有する。このことは、異なるベース原料油が用いられた例Iの結果とは対照的である。

#### 例 III

本例では、本発明の少成分重合体を、慣用粘度調整剤共重合体と混合使用されるポンプ輸送性添加剤として用いることを例示する。かかる処方物に使用せる少成分は、例Iおよび例IIの共重合体4で用いたと同じであつた。ベース原料油は、例Iで用いたと同じであつた。結果を表IIIに示す:

表 III

共重合体添加剤、重量%(油中)	MRV, cps
6 EP, 11%	486000
7 EP, 11% +0.01%少成分	28600
8 ステレン-イソブレン, 18%	20400
9 ステレン-イソブレン 18 +0.01%少成分	9600

共重合体添加剤6および8は夫々、潤滑油用の市販エチレン-プロピレンおよび水素化ステレン-イソブレン重合体粘度指数向上剤である。ここで、これらの添加剤は、本発明の少成分共重合体を使用することにより取得される顕著な改良を例

示するために用いた。

#### 例 IV 共重合体の製造

本例では、潤滑油の評価を上記例で行なつた本発明のエチレン-プロピレン共重合体添加剤を攪拌機付連続流れ式格重合反応器内で製造した。この反応器は、180°の離隔せる垂直らせ板2枚と4平刃型羽根車を備え且つ触媒、助触媒および単量体供給流れのための別個の入口箇所を設けた3ガロンの円筒形反応器である。全ての反応において、ヘキサンを溶剤とし、またVCl<sub>4</sub>を触媒、エチレンアルミニウムセスキクロライドを助触媒、H<sub>2</sub>を移動剤とした。本発明の種々の共重合体に關する反応条件を下記表IVaに掲載する。

ヘキサンは使用前、4Aモレキュラーシーブ(Union Carbide社Linde部門、4A 1/16 inベレット)およびシリカゲル(W. R. Grace社、Davison Chemical部門、PA-400 20~40メッシュ)に通し、触媒として作用する極性不純物を除くことによつて精製した。気体のエチレンおよびプロピレンは、熱(270℃)CuO

(Harshaw Chemical 社。CU1900 1/4 吋

球体) 上に通して酸素を除き、次いでモレキュラーシーブ処理して水を除去したのち、反応器の上流でヘキサンと混合し、冷却機内を通した。かかる冷却は、ヘキサンのこれら単量体を完全溶解させるのに十分低い温度をもたらした。重合温度は、この冷却給物に、重合で発生した反応熱を吸収させることによつて、重合温度が制御された。また、反応器の出口圧力を413 kPaに制御することにより、単量体の溶解が確実にされ、而して液体充填せる反応器が確保された。

共重合体は、水性塩基との接触により脱灰され、また希釈剤を水蒸気蒸留し且つ生成物をミル乾燥して残留揮発物を除去することにより回収された。このようにして得られた生成物を、組成、組成分布および分子量分布に関し既述の技法を用いて分析した。

表N b および表N c に、生成物の分析およびこれら重合体に関する不均質性の測定結果を示す。

例N、表N b - 生成物の分析

共重合体	エチレン			$E_N \geq 3$	T. E.	$\bar{M}_w \times 10^4$
	ML	重量%	N			
EP #2	55	42	4.0	0.27	2.73	18
EP #3	55	41	3.6	0.22	2.73	17
EP #4 (少成分)	46	81	7.7	0.75	-	15
EP #5 (少成分)	48	60	5.4	0.54	-	13

註: MLはムーニー粘度であり、 $E_N$ および $E_N \geq 3$ は既述した通りであり、T. E. は濃縮効率である。

例N、表N c - 不均質性の測定結果

共重合体	T. E.	n-ヘキサン		単離された不溶分中のエチレン、重量%
		濁り度 <sup>*</sup>	不溶分、%	
EP #1	2.79	>3%	0.25%	78%
EP #2	2.73	>3%	0.30%	65%(液成)
EP #3	2.73	<3%	0	

\* 溶剤での光透過率

例N、表N a - プロセス反応器条件

例I (表I) の共重合体

	EP # (少成分)				
	EP #2	EP #3	EP #4	EP #5	EP #5
温度、℃	38	38	65	38	38
圧力、kPa	413	413	413	413	413
羽根車、rpm	900	900	900	900	900
Al/V、モル比	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
滞留時間、min	17	17	10	12	12
ヘキサン、l/hr	34.9	34.9	58.1	49.3	49.3
エチレン、g/hr	540	545	1689	1611	1611
プロピレン、g/hr	832	877	876	987	987
乾燥、/min	0.0343	0.0277	0.0464	0.0571	0.0571
助燃剤、ppm	0.0993	0.0800	0.1340	0.1640	0.1640
移動利、ppm (重量エチレン)	無	21	15	28	28

手続補正書

昭和60年3月4日

特許庁長官 志 賀 学 殿

事件の表示 昭和59年 特 願第 267622 号

発明の名称 制御された序列分布および分子不均質性のエチレン-α-オレフィン重合体を含有する潤滑油組成物

補正をする者

事件との関係 特許 出願人

名称 エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436 番

氏名 (6781) 井里士 倉 内 基 弘

同

住所 同 上

氏名 (8577) 井里士 風 間 弘 志

補正命令通知の日付

補正により増加する発明の数

特許庁  
60.3.4

特開昭60-228600(14)

補正の対象  
願書及び明細書の発明の名称の欄

さきに提出した明細書中次の通り補正致します。

1 発明の名称を「制御された序列分布および分子不均質性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン重合体を含有する潤滑油組成物」と補正します。

補正の内容 別紙の通り

今般発明の名称を「<sup>セイゴ</sup>制御された<sup>シヨレツブンブ</sup>序列分布および<sup>ブンシツキョウ</sup>分子不均質性のエチレン- $\alpha$ -オレフィン<sup>ジュウブ</sup>重合<sup>タイ</sup>体を含有する潤滑油組成物」と補正します。

手続補正書(方式)

補正の対象

昭和60年5月30日

明細書の発明の詳細な説明の欄  
(第37、38頁)

特許庁長官 志賀 学 殿

事件の表示 昭和59年 特願第 267622 号

発明の名称 制御された序列分布および分子不均質性の  
エチレン- $\alpha$ -オレフィン重合体を含有する  
潤滑油組成物

補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・  
カンパニー

代理人

〒103

住所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館  
電話 273-6436 番

氏名 (6781) 井理士 倉 内 基

同

住所 同 上

氏名 (8577) 井理士 風 間 弘

補正命令通知の日付 昭和60年4月30日

補正により増加する発明の数

特許庁  
60.5.30

補正の内容 別紙の通り

消泡剤は代表的には、約0.01～1重量%量で存在するポリシロキサンシリコン重合体である。

流動点降下剤は、潤滑粘度を有するほとんどの鉱油ベース原料に対し約0.01～約1.00重量%、より代表的には約0.1～約1重量%量で用いられる。潤滑油組成物中に普通用いられる流動点降下剤の例はn-アルキルメタクリレートおよびn-アルキルアクリレートの重合体および共重合体、ジ-n-アルキルマレートと酢酸ビニルとの共重合体、 $\alpha$ -オレフィン共重合体、アルキル化ナフタレン、 $\alpha$ -オレフィンとスチレンおよび(又は)アルキルスチレンとの共重合体又は三元重合体、スチレン-ジアルキルマレート共重合体等である。

本発明のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体および潤滑油組成物の評価方法を定義するのに本明細書中で使用せるいくつかの用語を以下説示する：

- (1) ムーニー粘度：ASTM D-1646に記載の如きML 2+8(100℃)。  
(2) MwおよびMz：重量平均分子量は、G. パーステート

(Ver Strate)が「重合体および関連物質の液相クロマトグラフィー(Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials)」(J. カゼス(Cazes)編集、マーセル・デフカー(Marcel Dekker)(N.Y.)発行、1981)で説明しているようにオンライン光散乱を用いたゲル透過クロマトグラフィーによつて測定した。クロマトグラムの分析には市販のソフトウェアを用いた。

- (3) エチレン序列分布：単量体序列の測定は炭素-13核磁気共鳴技法(NMR)に従い実施した。ペリアン(Varian)XL-100又はJEOL FX90を用いた。  
(4) 濃縮効率(T. E.) は、150 SUSの粘度(37.8℃)、105の粘度指数および-18℃のASTM流動点を有する溶剤抽出ニュートラル潤滑鉱油(ソルベント150ニュートラル)を124センチストークスの粘度(98.9℃)に濃縮するのに必要な、20,000のシユタウジンガー分子量を有するポリイソブチレン(エクソン・ケミカル社よりパラトネ(Paratone)Nの商品名で油溶液として市販されている)の重量%対同じ油を同じ粘度(同一温度)に濃縮するのに必要な試験

# 第1頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>4</sup>

// C 10 N 20:02  
20:04  
30:02

識別記号

庁内整理番号

7824-4H  
7824-4H  
7824-4H

⑦発明者 ゲアリー・ウィリアム・ベルストラテ

アメリカ合衆国ニュージャージー州マクワン、バルモラル・アベニュー 25

⑦発明者 ワン・リュル・ソン

アメリカ合衆国ニュージャージー州シヨート・ヒルズ、ドーセット・レイン 36





DU PLEX



A DOCPHOENIX

## APPL PARTS

IMIS  
Internal Misc. Paper  
LET.  
Misc. Incoming Letter

371P  
PCT Papers in a 371 Application

A...  
Amendment Including Elections

ABST  
Abstract

ADS  
Application Data Sheet

AF/D  
Affidavit or Exhibit Received

APPENDIX  
Appendix

ARTIFACT  
Artifact

BIB  
Bib Data Sheet

CLM  
Claim

COMPUTER  
Computer Program Listing

CRFL  
All CRF Papers for Backfile

DIST  
Terminal Disclaimer Filed

DRW  
Drawings

5/06/02 FOR 58  
Foreign Reference

FRPR  
Foreign Priority Papers

IDS  
IDS Including 1449

NPL  
Non-Patent Literature

OATH  
Oath or Declaration

PET.  
Petition

RETMAIL  
Mail Returned by USPS

SEQLIST  
Sequence Listing

SPEC  
Specification

SPEC NO  
Specification Not in English

TRNA  
Transmittal New Application

CTNF  
Count Non-Final

CTRS  
Count Restriction

EXIN  
Examiner Interview

M903  
DO/EO Acceptance

M905  
DO/EO Missing Requirement

NFDR  
Formal Drawing Required

NOA  
Notice of Allowance

PETDEC  
Petition Decision

## OUTGOING

CTMS  
Misc. Office Action

1449  
Signed 1449

892

ABN  
Abandonment

APDEC  
Board of Appeals Decision

APEA  
Examiner Answer

CTAV  
Count Advisory Action

CTEQ  
Count Ex parte Quayle

CTFR  
Count Final Rejection

## INCOMING

AP.B  
Appeal Brief

C.AD  
Change of Address

N/AP  
Notice of Appeal

PA..  
Change in Power of Attorney

REM  
Applicant Remarks in Amendment

XT/  
Extension of Time filed separate

## File Wrapper

FWCLM  
File Wrapper Claim

IIFW  
File Wrapper Issue Information

SRFW  
File Wrapper Search Info

## Internal

SRNT  
Examiner Search Notes

CLMPTO  
PTO Prepared Complete Claim Set

ECBOX  
Evidence Copy Box Identification

WCLM  
Claim Worksheet

WFEE  
Fee Worksheet



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<b>(51) International Patent Classification <sup>6</sup> :</b> <b>C08F 2/06, 4/605, 210/16, 210/18</b>	<b>A1</b>	<b>(11) International Publication Number:</b> <b>WO 97/38019</b> <b>(43) International Publication Date:</b> 16 October 1997 (16.10.97)
<b>(21) International Application Number:</b> PCT/US97/05323 <b>(22) International Filing Date:</b> 1 April 1997 (01.04.97)  <b>(30) Priority Data:</b> 08/630,650 10 April 1996 (10.04.96) US  <b>(71) Applicant:</b> UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC. [US/US]; World Headquarters, Middlebury, CT 06749 (US).  <b>(72) Inventors:</b> GILLIS, Daniel, John; 375 Ocean Avenue, West Haven, CT 06516 (US). KARPELES, Richard; 190 Shagbark Court, Cheshire, CT 06410 (US).  <b>(74) Agent:</b> THOMPSON, Raymond, D.; Uniroyal Chemical Company, Inc., World Headquarters, Middlebury, CT 06749 (US).		<b>(81) Designated States:</b> BR, CA, CN, JP, KR, RU, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Published</b> <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>

**(54) Title:** POLYMERIZATION PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFIN ELASTOMER, CATION-GENERATING COCATALYST FOR ACTIVATING A METALLOCENE PROCATALYST, POLYOLEFIN ELASTOMER POSSESSING A UNIQUE COMBINATION OF PROPERTIES AND PRODUCTS MANUFACTURED THEREFROM

**(57) Abstract**

A polyolefin elastomer possessing a unique combination of properties, i.e., high molecular weight ( $M_w$ ), high Mooney viscosity ( $ML_{1+4}$  at 125 °C), low polydispersity index ( $M_w/M_n$ ), low glass transition temperature ( $T_g$ ) and low hysteresis ( $\tan \delta$ ), is obtained by a polymerization process employing a particular type of metallocene catalyst. The polyolefin elastomer is useful for manufacturing a variety of products including rubber articles such as hoses, belts and moldings, polymer blends containing one or more other hydrocarbon polymers and lubricating oils in which the elastomer functions as a viscosity modifier. Also disclosed is a cation-generating cocatalyst for activating a metallocene procatalyst, preferably in the presence of olefin monomer.

*Handwritten signature*

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	ES	Spain	LS	Lesotho	SI	Slovenia
AM	Armenia	FI	Finland	LT	Lithuania	SK	Slovakia
AT	Austria	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Senegal
AU	Australia	GA	Gabon	LV	Latvia	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaijan	GB	United Kingdom	MC	Monaco	TD	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	GE	Georgia	MD	Republic of Moldova	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tajikistan
BE	Belgium	GN	Guinea	MK	The former Yugoslav Republic of Macedonia	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Greece	ML	Mali	TR	Turkey
BG	Bulgaria	HU	Hungary	MN	Mongolia	TT	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	IE	Ireland	MR	Mauritania	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Iceland	MX	Mexico	US	United States of America
CA	Canada	IT	Italy	NE	Niger	UZ	Uzbekistan
CF	Central African Republic	JP	Japan	NL	Netherlands	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norway	YU	Yugoslavia
CH	Switzerland	KG	Kyrgyzstan	NZ	New Zealand	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Democratic People's Republic of Korea	PL	Poland		
CM	Cameroon	KR	Republic of Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kazakhstan	RO	Romania		
CU	Cuba	LC	Saint Lucia	RU	Russian Federation		
CZ	Czech Republic	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Germany	LK	Sri Lanka	SE	Sweden		
DK	Denmark	LR	Liberia	SG	Singapore		
EE	Estonia						

5           POLYMERIZATION PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFIN  
          ELASTOMER, CATION-GENERATING COCATALYST FOR  
          ACTIVATING A METALLOCENE PROCATALYST, POLYOLEFIN  
          ELASTOMER POSSESSING A UNIQUE COMBINATION OF  
10           PROPERTIES AND PRODUCTS MANUFACTURED THEREFROM

10           BACKGROUND OF THE INVENTION

1.   Field of the Invention

          This invention relates to a liquid phase  
polymerization process for producing a polyolefin elastomer,  
15   e.g., one derived from ethylene, another  $\alpha$ -olefin such as  
propylene and, optionally, a diene, to a cation-generating  
cocatalyst for activating a metallocene procatalyst that can  
be employed in the polymerization process, to the resulting  
polyolefin elastomer possessing a desirably high molecular  
20   weight ( $M_w$ ), high Mooney viscosity ( $ML_{1+4}$  at 125°C), low  
polydispersity index ( $M_w/M_n$ ), low glass transition  
temperature ( $T_g$ ) and low hysteresis ( $\tan \delta$ ) and to various  
products manufactured therefrom including rubber articles  
such as hoses, belts and moldings, polymer blends containing  
25   one or more other hydrocarbon polymers and lubricating oils  
in which the elastomer functions as a viscosity modifier.

2.   Description of the Prior Art

          The most common polyolefin elastomers produced  
30   today are copolymers of ethylene and propylene (EP) and  
terpolymers of ethylene, propylene and a diene (EPDM).  
Ordinary EP elastomers can be cured using such curatives as  
organic peroxides, while the use of sulfur as a curative  
requires the incorporation of a diene. EPDM elastomers are  
35   usually produced with vanadium-organoaluminum catalysts,  
i.e., Ziegler-Natta catalysts.

Along with the better known EP and EPDM polymers, co- and terpolymers incorporating other  $\alpha$ -olefins in place of propylene such as 1-butene, 1-pentene, 1-hexene, styrene, and combinations thereof are also known. EPDMs are  
5 representative of the more general category of ethylene- $\alpha$ -olefin diene elastomers (EODEs). Of the EODEs, EPDMs have achieved particular prominence due to the many properties which make them desirable for applications requiring good weather and acid resistance and high and low temperature  
10 performance. Notable applications of the EPDMs include their use in such products as hoses, gaskets, power transmission belts, conveyor belts, bumpers, automotive extrusions and moldings, weather stripping, blending components for plastics and rubbers such as polypropylene,  
15 polystyrene and butyl rubber, fabric coatings, viscosity modifiers for lubrication oils, tire sidewalls and in roofing and other membrane applications, shoe soles and heels and many other rubber articles. Another noteworthy application of the EPDMs is in wire and cable insulation due  
20 to their excellent dielectric properties.

It is desirable for an EPDM to have a reasonably fast cure rate and high state of cure, requirements calling for a relatively high diene content, e.g., three percent or higher. The cure rate for an EPDM elastomer and the final  
25 properties of the cured article depend upon the type of diene incorporated. For example, on a comparable diene weight percent basis, an EPDM produced with 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) as the diene will have a faster cure rate using a sulfur cure than would an EPDM containing  
30 dicyclopentadiene (DCPD) or 1,4-hexadiene (HD).

As for the properties of cured EPDM, EPDMs made with hexadiene as the monomer are known to exhibit good heat resistance. For most commercial elastomer applications, the EPDM should have a weight-average